

Docket No.: 61352-060

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Hideaki ADACHI, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: December 09, 2003	:	Examiner:
	:	
For: THERMOELECTRIC TRANSDUCING MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME		

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

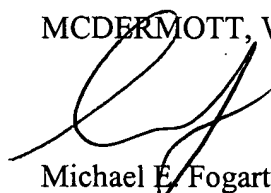
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-106175, filed April 9, 2002

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:prg
Facsimile: (202) 756-8087
Date: December 9, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

61352-060
Adachi et al.
Dec. 9, 2003

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 4 月 9 日
Date of Application:

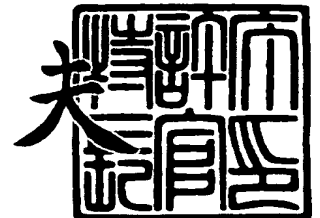
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 0 6 1 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 0 6 1 7 5]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 7 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033840054

【提出日】 平成14年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 35/22
C01G 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 足立 秀明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小田川 明弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式 $A_x CoO_2$ で表される層状ブロンズ型構造の物質において、A 元素が層状構造の垂直方向に組成変調されたことを特徴とする熱電変換材料（ここで A はアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素の中から選ばれる元素、x は 0.2 以上 1 以下の範囲の数値を示す。）。

【請求項 2】 A' 元素からなる $A'_x CoO_2$ と A'' 元素からなる $A''_x CoO_2$ とが、層状構造の垂直方向に積層された構造であることを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換材料（ここで A' および A'' はアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。）。

【請求項 3】 アルカリ金属元素を主体とする A' 元素からなる $A'_x CoO_2$ とアルカリ土類元素を主体とする A'' 元素からなる $A''_x CoO_2$ とが、層状構造の垂直方向に積層された構造であることを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換材料。

【請求項 4】 アルカリ金属元素が主体の A' 元素からなる $A'_x CoO_2$ 層の厚みが 1 ～ 3 nm であることを特徴とする請求項 3 記載の熱電変換材料。

【請求項 5】 アルカリ土類元素が主体の A'' 元素からなる $A''_x CoO_2$ 層の厚みが 2 ～ 8 nm であることを特徴とする請求項 3 記載の熱電変換材料。

【請求項 6】 A' 元素が Na を主成分とし、 A'' 元素が Sr を主成分とすることを特徴とする請求項 3 記載の熱電変換材料。

【請求項 7】 A 元素が層状構造の垂直方向に組成変調された層状ブロンズ型構造 $A_x CoO_2$ 薄膜を、複数個の蒸発源および放電過程を用いて形成したことを特徴とする熱電変換材料の製造方法（ここで A はアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素の中から選ばれる元素、x は 0.2 以上 1 以下の範囲の数値を示す。）。

【請求項 8】 放電過程がイオン衝撃蒸着であることを特徴とする、請求項 7 記載の熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子冷却あるいは熱発電を行う熱電変換素子を構成する材料、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱電変換素子は、電荷担体が正負の p 型および n 型熱電材料を複数個交互に繋げて幾つかの接合の対を作り、片側の接合（例えば、電流の流れる方向に p n となる接合）と、もう一方の接合（例えば、電流の流れる方向に n p となる接合）とを空間的に分離させて配置し、流す電流により接合領域部間に温度差を生じさせて冷却を行う、あるいは接合領域部間に温度差を与えることにより起電力を発生させて発電を行うというものである。これまで熱電変換材料として、主に Bi-Te、Pb-Te、Si-Ge 等の半導体材料が研究されてきており、特定の分野でいくつかの実用化が進みつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし一般民生用の本格的な実用化を拓くためには、材料の性能が未だ十分ではなく、熱電変換材料の性能向上が望まれていた。

【0004】

最近、従来は熱電材料としては不向きとされてきた酸化物材料においても、層状ブロンズ構造の Na_yCoO_2 ($y = 0.2 \sim 1$) 等の高い熱電変換特性を示す物質が発見された（特開平 9-321346 号公報）。この系の熱電変換特性は実用レベルの熱電半導体材料である Bi-Te に迫る性能であるが、このような酸化物でなぜ高い熱電変換特性が出現するのかは明らかにはなっていない。熱電物性発現の機構は従来の熱電半導体とは異なっている可能性があり、そのためこの種の酸化物材料において、従来の熱電半導体材料を超える高性能の熱電変換特性の出現も期待できる。

【0005】

本発明の目的は、酸化物材料でより高性能の熱電特性を有する物質およびその

製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱電変換材料は、化学式 A_xCoO_2 で表される層状ブロンズ型構造の物質において、A 元素が層状構造の垂直方向に組成変調されたものである。ここで A はアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素の中から選ばれる元素、 x は 0.2 以上 1 以下の範囲の数値を示す。本発明により、従来の Na_yCoO_2 よりも性能に優れた層状ブロンズ構造の熱電変換酸化物材料が実現されるに至った。この様に A 元素の組成変調を設けた場合、何故熱電性能が向上するのかは明らかではないが、変調を受けた界面において、この種の酸化物材料に特徴的な強く相関を持つ電子の運動が影響を受けた結果、熱起電力の増加や電気抵抗の低減に繋がったと考えられる。

【0007】

特に A_xCoO_2 の A 元素が 2 種で構成され、A' 元素からなる A'_xCoO_2 と A'' 元素からなる A''_xCoO_2 とが、層状構造の垂直方向に積層された構造となっている場合、比較的単純な構造となり再現性よく製造がし易いものとなる。その中でも A' 元素がアルカリ金属元素を主体とし、A'' 元素がアルカリ土類元素を主体とする構成の場合、従来の熱電半導体材料の Bi-Te と同等以上の性能を示す場合があることを確認した。

【0008】

物質の作製法としては、非熱平衡的な放電過程で複数個の蒸発源を制御して薄膜試料として作製した場合、結晶性に優れた積層構造が構築されることを確認した。放電過程としては、減圧下で高品質の成膜が可能なスパッタリング等のイオン衝撃蒸着が好ましい結果であった。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下本発明の熱電変換材料、およびその製造方法について具体的な実施の形態を説明する。

【0010】

高い熱電特性で知られる層状ブロンズ構造 Na_xCoO_2 の Na 元素の一部をアルカリ土類元素で置き換えると、さらに特性の向上が見込まれる。アルカリ土類元素として、 Sr 、 Ca との混合組成について検討を行った。 $\text{Na}:\text{Sr}:\text{Ca}=1:1:1$ の化学組成を持つ $(\text{NaSrCa})_{0.5}\text{CoO}_2$ をターゲットとした高周波スパッタリングにより、 700°C に加熱したサファイア c 面基体上に成膜を行い、 c 軸配向した層状ブロンズ構造 $(\text{NaSrCa})_{0.5}\text{CoO}_2$ 薄膜を形成した。スパッタガスはアルゴン酸素 1:1 混合ガス 5Pa とし、 100W の入力電力で 13.56MHz の高周波放電を誘起し、 30 分で 600nm の成膜を実施した。形成された薄膜の室温での電気抵抗率は $4\text{m}\Omega\text{cm}$ 、熱起電力は $150\mu\text{V}/\text{K}$ であり、熱起電力の自乗を抵抗率で割って定義される熱電変換指数である電力因子 P を算出すると、 $P\sim 0.7\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ と従来の Na_yCoO_2 セラミック材料より若干良い値であった。

【0011】

次に蒸発源を複数個設けた多元スパッタリングで、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の 3 個のターゲットを用いた逐次積層を行い、 c 軸方向すなわち層状構造の垂直方向に組成を変調した層状ブロンズ構造を構築した。 700°C に加熱したサファイア c 面基体上にそれぞれ 2nm の厚みで $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2\rightarrow\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_2\rightarrow\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の繰り返し積層を 100 サイクル実施して、膜厚方向に組成変調をつけた。この膜の抵抗率は組成変調をつけない場合とあまり変わらなかったが、熱起電力が $250\mu\text{V}/\text{K}$ に向上し、電力因子 $P\sim 2\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ と見積もられ、実用化されている熱電半導体 $\text{Bi}-\text{Te}$ と同等の優れた熱電特性であることを確認した。

【0012】

前記 3 元スパッタでは、良質の積層を実施するタイミング等の取り扱いが容易ではないため、より簡単な 2 元での組成変調を、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 層と $(\text{SrCa})_{0.5}\text{CoO}_2$ 層をそれぞれ 2nm と 4nm の厚みで交互スパッタリングによる積層で実施した。この場合の電力因子は $P\sim 1.8\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ と見積もられた。この値は 3 層積層変調の場合に比べて若干低いが、3 層積層の場合のプロセスの煩雑さおよび再現性改善の点で優れたものとなっており、2 層積層変調を行うと

安定な製造の上で好ましいことを確認した。

【0013】

本発明の構造構築は、特殊条件での焼成プロセスによるセラミックプロセスでも可能であるが、薄膜プロセスを用いると組成変調が簡便に実現でき好ましい。特に複数の蒸着源を放電過程で用いるプロセスを行った場合、本発明の構造構築がし易いことが分かった。層状ブロンズ型 A_xCoO_2 は A 元素の広範囲の組成領域で安定に存在するわけではないが、放電過程での多蒸発源の制御により、再現性のよい組成変調が可能となった。放電過程のような非熱平衡プロセスがこの種の準安定な構造を凍結するのに有効であるためと考えられる。

【0014】

放電過程として、オゾンやラジカルあるいは原子酸素等の活性な反応種を発生させるプロセスを用いた多元蒸発源制御も、本発明の構成を実現するのに適している。レーザー衝撃によるプラズマプルームの利用、あるいはプラズマ CVD 法を用いた場合にも同様に本発明の構造が実現可能であるが、特にスパッタリングに代表されるイオン衝撃蒸着を用いた場合、容易に再現性に優れた製造が実施可能なことを確認した。

【0015】

層状ブロンズ型構造物質 A_xCoO_2 のコバルトに対する A 元素比 x としては、幅広い範囲の値で性能を出すことが可能であるが、特に優れた特性を安定して出すことが出来る組成範囲として x が 0.2 以上 1 以下程度であることも併せて確認した。また基体材料としてはサファイア以外でも他の単結晶やセラミックス、金属基体等の多くの材料で同様に実現できること勿論である。

【0016】

(実施例)

以下、本発明を、実施例を用いて具体的に説明する。

【0017】

(実施例 1)

2 元スパッタにより 2 種の層状ブロンズ型構造物質の積層を行い、熱電物性の比較を行った。層状ブロンズ構造 $A_{0.5}CoO_2$ の A 元素として、アルカリ金属お

よびアルカリ土類元素からなる Na, K, Ca, Sr, Ba の群から A', A'' を選び、700℃に加熱したサファイア c 面基体上に A' 0.5CoO_2 、A'' 0.5CoO_2 各層 3 nm 厚で交互積層を実施し、600 nm の c 軸配向した組成変調薄膜作製を行った。各構成と室温で測定した熱電変換電力因子 P との関係を表 1 に示す。

【0018】

【表 1】

A', A'' 元素種と電力因子の関係

A' 元素	A'' 元素	電力因子 P mW/K ² m
Na	K	1.3
Na	Ca	1.8
Na	Sr	2.2
Na	Ba	1.7
K	Ca	1.5
K	Sr	1.8
K	Ba	1.6
Ca	Sr	1.2
Ca	Ba	1.1
Sr	Ba	1.2

【0019】

どの組み合わせに於いても、積層することにより電力因子が 1 以上の優れた特性が観測されているが、特に A', A'' 元素がアルカリ金属 (Na, K) とアルカリ土類元素 (Ca, Sr, Ba) の組み合わせで構成された場合、電力因子が 1.5 以上となり、特に優れた熱電変換材料を構成できることが確認された。

【0020】

(実施例 2)

実施例 1 の結果、優れた熱電特性が得られた Na 0.5CoO_2 と Sr 0.5CoO_2 の組み合わせを用い、層厚を変化させた組成変調層状ブロンズ型構造を同様の手法で作製した。例えば Na 0.5CoO_2 層 1 nm と Sr 0.5CoO_2 層 2 nm を積層した場合、図 1 に示す模式図のような Na, Sr の 2 元組成変調構造が構築され

る。積層膜の室温で測定した熱電変換電力因子 P の相関を図 1 にまとめた。電力因子 P が特に優れた 2 以上を示す領域は、ある層厚範囲で限定されることが分かる。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の層厚に関しては図から 1 ~ 3 nm が好ましく、また $\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_2$ の層厚に関しては図から 2 ~ 8 nm が好ましいことが確認された。

【0021】

この傾向は、他のアルカリ金属 A' とアルカリ土類元素 A'' を用いた $A'_{0.5}\text{CoO}_2/A''_{0.5}\text{CoO}_2$ 積層構造の場合においても、電力因子 P の絶対値は異なるものの同様の傾向であった。

【0022】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、熱電変換特性に優れた材料およびその製造方法を提供し、この種の熱電変換素子の広い実用化を促進するものであり、本発明の工業的価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

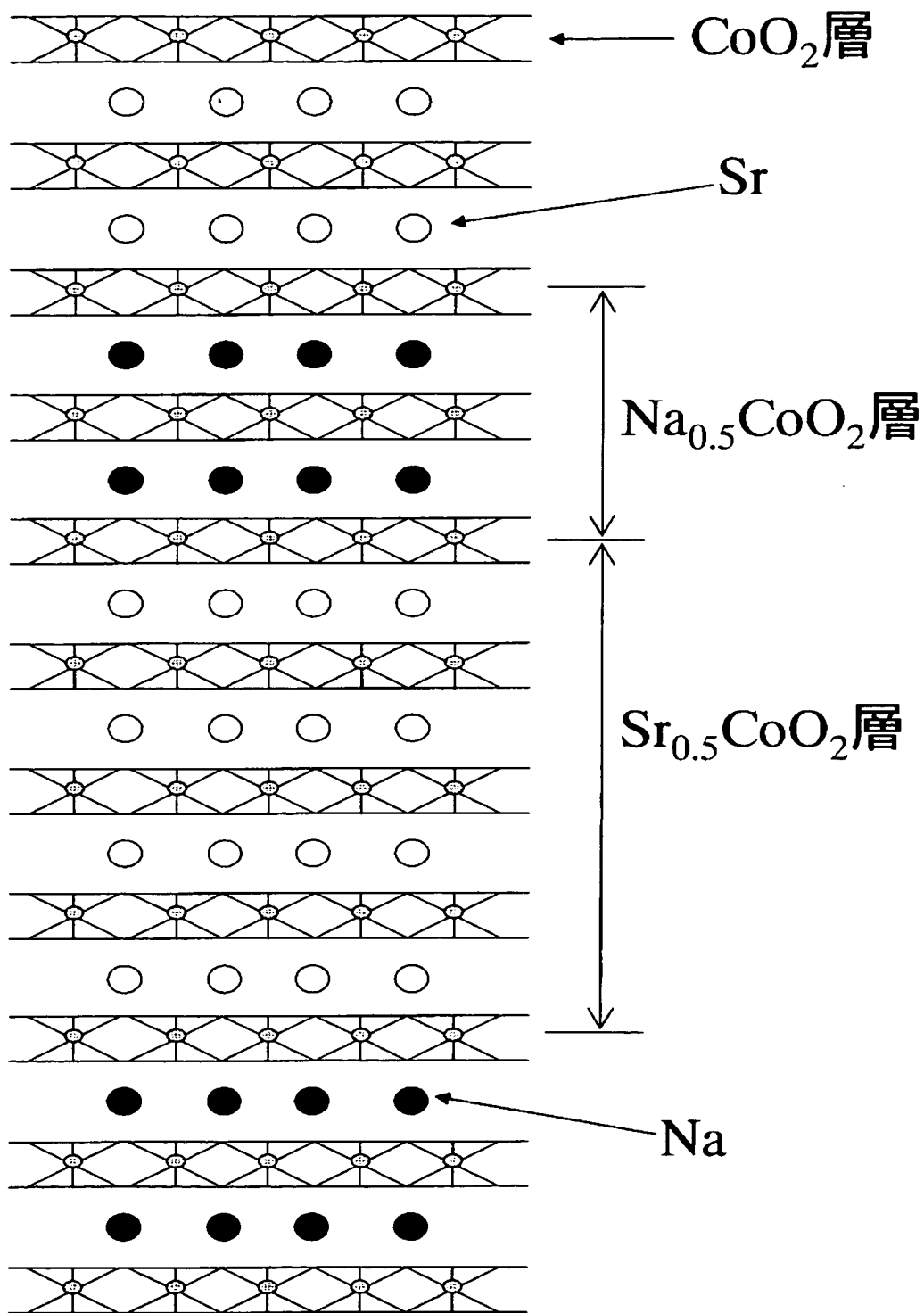
本発明の熱電変換材料の一例の結晶構造模式図

【図 2】

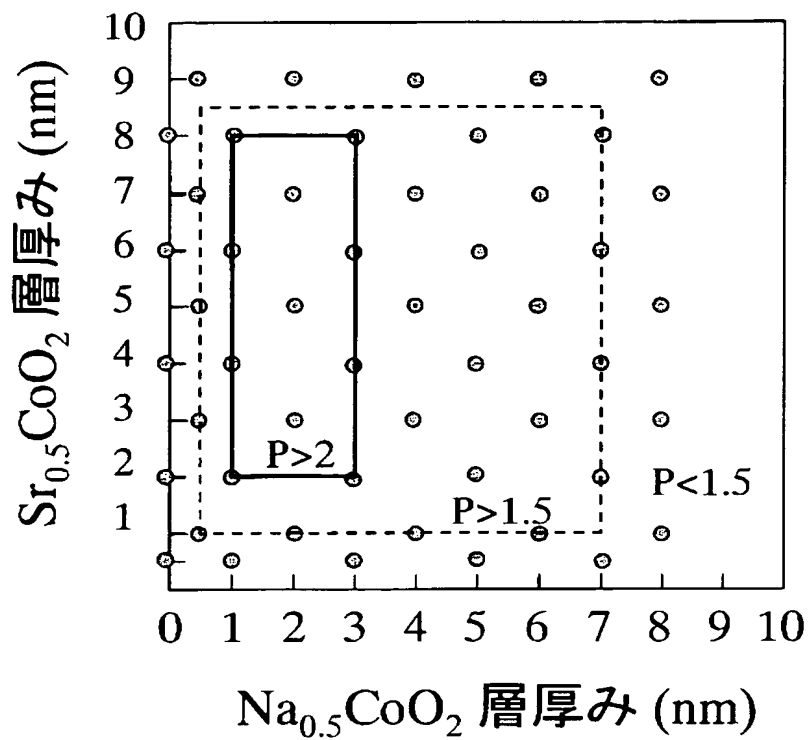
本発明の熱電変換材料の一例の積層厚みと熱電特性の関係図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物熱電変換材料の性能向上の課題を解決するため、優れた熱電変換特性の材料構成およびその製造方法を提供し、変換効率が大きくかつ広く工業的に利用できる高効率の熱電変換素子を実現する。

【解決手段】 熱電変換材料を、A元素が層状構造の垂直方向に組成変調された化学式 A_xCoO_2 で表される層状ブロンズ型構造の物質で構成する。ここでAはアルカリ金属元素およびアルカリ土類元素の中から選ばれる元素、xは0.2以上1以下の範囲の数値を示す。また本物質の安定な作製を、放電過程で複数個の蒸発源を制御して効率的に行う。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 1 0 6 1 7 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社